Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprunges

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

ALFRED ZWANZIG

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1931
Tag der Promotion: 7. Oktober 1932

Gleichzeitig erschienen in
„Zeitschrift für physikalische Chemie" A Bd. 160 Heft 6

527

Referenten:

Professor Dr. H. Freundlich
Geheimrat Prof. Dr. F. Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Bei der Bestimmung des elektrokinetischen Potentialgradienten mit Hilfe der Methode der Strömungspotentiale zeigte sich die Abhängigkeit des ζ vom Druck. Dieser Effekt besteht nicht nur bei elektrolythaltigen Wasser-Alkoholgemischen, sondern auch bei rein wässerigen Elektrolytlösungen. Er wurde bisher nicht gefunden, weil bisher nicht in den erforderlichen niedrigen Druckbereichen gemessen worden ist. Eine kurze Angabe zur Deutung der Erscheinung sowie ein Hinweis auf die notwendigen Folgerungen schliesst sich an.

I.

Die Ermittlung des „elektrokinetischen" (oder ζ-) Potentialsprunges gestattet Rückschlüsse auf die an der betreffenden Phasengrenze herrschenden Zustände unter der Voraussetzung, dass der ζ-Potentialsprung im Rahmen der geltenden Theorien hinreichend definiert ist. Der völligen quantitativen Aufklärung dieser Verhältnisse stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, die zu gut bekannt sind, als dass sie hier nochmals aufgezählt zu werden brauchen.

Dennoch erhebt sich von dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse aus die Frage, welches Bild von den Grenzflächenverhältnissen wohl entstünde, sobald einem Elektrolyten auch Substanzen von anderer Verteilungsform zugefügt würden. Eine solche Veränderung in der Zusammensetzung der flüssigen Phase, betrachtet vom Standpunkt einer besonderen Methode, könnte zunächst einmal nur die Folge haben, die hierbei gegebenenfalls auftretenden neuen Ergebnisse darzulegen und im Rahmen des bisher Bekannten zu deuten. Zum anderen könnte sie aber auch dazu führen, aus den Untersuchungsergebnissen einen geänderten allgemeinen Standpunkt abzuleiten, der also zugleich die Verhältnisse bei alleiniger Elektrolytgegenwart weiter aufhellt. Mit Rücksicht darauf wäre

[1]) Siehe auch G. Ettisch und A. Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) 147, 151. 1930.

es von erheblicher Bedeutung zu erfahren, in welchem Masse Moleküle, die an der Phasengrenze Wasser—Luft oberflächenaktiv sind, die Möglichkeit besitzen, hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit an einer festen Phase in Wettbewerb zu treten mit Gebilden, die freie Ladungen tragen, die also als Ionen vor den Molekülen erheblich bevorzugt erscheinen müssten, wenn nicht gezeigt worden wäre[1]), dass durch gewisse intramolekulare Vorgänge weitreichende Kräfte zwischen Molekülen entstehen, die grundsätzlich weder elektrostatisch noch valenzartig, sondern als allgemeine Attraktionskräfte (Kohäsionskräfte) wirken. Vielleicht spielen ausserdem chemische Vorgänge (Ionenbindung, Absättigung von Valenzen) in der Grenzfläche unter den genannten Bedingungen ebenfalls eine Rolle, die nicht mehr zu vernachlässigen ist gegenüber den physikalischen Prozessen (VAN DER WAALSsche Kräfte, Wirkungen von permanenten oder induzierten Dipolen).

II.

Als Methode, die Aufschluss über den elektrokinetischen Potentialgradient nach Grösse und Richtung geben sollte (d. h. also über die Verhältnisse in der Grenzschicht), wurde die der Strömungspotentiale gewählt, und zwar die an einer einzelnen Kapillare[2]). Dabei ist naturgemäss vorausgesetzt, dass jener Potentialsprung auch genügend definiert ist durch die Theorie, die seine Berechnung ermöglichen soll.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigten sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, mit wässerigen Elektrolytlösungen, denen ein zweites Lösungsmittel von relativ niedriger Dielektrizitätskonstante (DK) zugefügt war. Dieses zweite Lösungsmittel sollte ein Nichtelektrolyt, aber mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sein.

Auf den ersten Blick liegen hier Verhältnisse vor, die in ihrer Kompliziertheit kaum übersehbar erscheinen. Indes kann man bei näherer Betrachtung eine Reihe Vereinfachungen vornehmen. Da wir eine Elektrolytkonzentration wählten, die gross war im Vergleich zur Konzentration der Ionen des Wassers, in diesem Falle $H^{\cdot} + HCO_3'$, kann von dem Einfluss dieser Ionenart abgesehen werden.

---

[1]) WANG, Physikal. Z. 28, 663. 1927. EISENSCHITZ und LONDON, Z. Physik 60, 491. 1930. F. LONDON, Z. Physik 63, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) 11, 222. 1930,

[2]) Die Methode der Elektrosmose wie auch die der Strömungspotentiale durch eine Membran sind mit Fehlerquellen behaftet, die bei der unsrigen fortfallen.

Als Elektrolyt wählten wir Natriumchlorid und als zugesetztes zweites Lösungsmittel aliphatische Alkohole. Aus den Untersuchungen von FREUNDLICH[1]) geht hervor, dass für aliphatische Körper im System fest—flüssig die Regel der steigenden Oberflächenaktivität bei Aufstieg in homologer Reihe genau so gilt wie an der Phasengrenze flüssig—gasförmig. Genau so werden Elektrolyte dort schwächer adsorbiert als oberflächenaktive Nichtelektrolyte. Hier wurde nun der Elektrolyt in konstanter Konzentration gehalten, während man die Alkoholkonzentration steigerte und ausserdem in der homologen Reihe aufstieg. Man wird also weiterhin als Vereinfachung der Verhältnisse in der Doppelschicht die Rolle der Wassermoleküle nicht in allen Fällen als durchaus wesentlich betrachten. Bei den absolut alkoholischen Elektrolytlösungen kann der Einfluss der Wassermoleküle vollkommen vernachlässigt werden. *NaCl* wurde dabei als Elektrolyt gewählt, weil dieses bei der verwendeten Konzentration in beiden Lösungsmitteln als praktisch vollständig dissoziiert angenommen werden kann. Dabei erschien uns 10^{-5} mol. diejenige höchste Konzentration zu sein, die nach den bisherigen Erfahrungen mit Strömungspotentialen noch einen hinreichend gut feststellbaren Messeffekt gibt[2]).

Als feste Phase wählten wir Glas, da man über seine Natur recht umfangreiche Erfahrungen besitzt[3]).

Die Apparatur wurde im wesentlichen so übernommen, wie sie von FREUNDLICH und ETTISCH[2]) benutzt worden ist[4]).

Es erübrigt sich daher, diese hier noch einmal ausführlich zu beschreiben. Allein die Abweichungen bedürfen einer besonderen Erwähnung. Die gesamte Strömungsvorrichtung mit der Kapillare und den Elektrodenrohren wurde in einen Thermostaten von 23° C gebracht. Sein Wasser bedeckte dabei nur den Kolben,

---

[1]) H. FREUNDLICH, Z. physikal. Ch. 57, 305. 1907. [2]) Siehe hierüber bei FREUNDLICH und ETTISCH, Z. physikal. Ch. 116, 401. 1925. [3]) Siehe z. B. HUGHES, J. chem. Soc. London 1928, 491. [4]) Irgendeine weitere Verbesserung der Versuchsanordnung vermögen wir in der Arbeit von LACHS und BYZIK (Physikal. Z. 28, 556. 1927) nicht festzustellen. Wir finden dort keine einzige diesbezügliche Angabe, die nicht schon in der Arbeit von FREUNDLICH und ETTISCH enthalten wäre. (Auch nicht in bezug auf Reinigungserfolge, die wir für fraglich, weil undefiniert, halten.) Man sucht dagegen unter anderen Dingen in den damaligen Arbeiten von LACHS vergebens die für diese experimentelle Methodik so ausserordentlich wichtigen hydrodynamischen Grenzfestsetzungen, die in jener Arbeit von FREUNDLICH und ETTISCH erstmalig in der elektrokinetischen Versuchsmethodik auftreten.

der die bezüglichen Lösungen enthielt, während die Kapillare mit den Elektrodenrohren sich im allseitig geschlossenen Luftraum befand. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass, wenn das Wasser auch die Kapillare umgab, die schädliche Kapazität des Systems vergrössert wurde. Ferner liess es sich trotz sorgfältigster Dichtung nicht verhindern, dass bisweilen Kurzschlüsse eintraten. Beide Momente führten naturgemäss zu Störungen oder erheblicher Erschwerung der Messungen. Sie verschwanden, sobald man die Kapillare und die Elektrodenrohre in den Luftraum des verschlossenen Thermostaten brachte. Messungen wurden erst vorgenommen, wenn sich Temperaturausgleich zwischen Thermostatenwasser und darüber befindlichem Luftraum eingestellt hatte. Da der Thermostat allseitig geschlossen und ausserdem noch abgedichtet war, konnte man auf diese Weise sehr bequem arbeiten. Diese Vorrichtung stand unter der Kontrolle von einem Thermometer im Luftraum und einem im Wasser, beide innerhalb des Thermostaten.

Die $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektroden standen ausserhalb des Thermostaten. Die Elektrodenrohre wurden vor und hinter der Kapillare heberartig und gut abgedichtet aus dem Thermostaten herausgeführt und mit den Kalomelelektroden über $^1/_{10}$ norm. *KCl* Zwischenlösung verbunden.

Das Durchpressen der Lösungen durch die Kapillaren wurde mittels Stickstoff vorgenommen, der durch mehrere $NaHSO_3$-Lösungen hindurchgeführt war. Die aufgewandten Drucke lagen zwischen 0 und 60 cm Quecksilbersäule. Nur in einigen wenigen Ausnahmefällen gingen wir bis auf 77 cm. Der Druck wurde am geeichten Manometer mittels Lupe auf 0·01 cm genau abgelesen.

Als Messinstrument für die Strömungspotentiale diente anfangs ein Kapillarelektrometer von der ursprünglichen Lippmannschen Form mit hängender Kapillare in der üblichen Kompensationsschaltung. Im Bereich niederer Drucke und bestimmter alkoholischer Konzentrationen waren die in den Kapillaren erzeugten Elektrizitätsmengen zu gering, um einen definierten Ausschlag des Quecksilbermeniscus hervorzurufen. Wir mussten deshalb ein rein statisches Instrument verwenden und entschieden uns für das Elektrometer von Perruca[1]). Seine Kapazität beträgt (nach Literatur) 5 cm. Bei einem Schneidenabstand von 2·5 mm und ± 40 Volt Hilfsspannung zeigte das Instrument eine Empfindlichkeit von 0·4 Millivolt pro Skalenteil. Bei dieser Empfindlichkeit ist ein Kriechen des Fadens noch nicht zu bemerken. Da man bei günstiger Einstellung die Zehntel der Skala noch gut schätzen kann, vermag man ohne besondere Mühe auf die Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-5}$ Volt zu

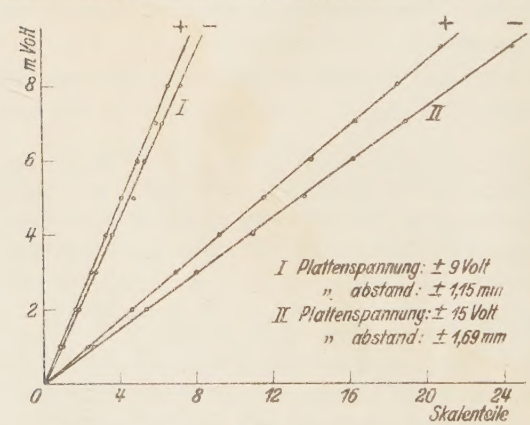

Fig. 1.

[1]) Perruca und Leiss, Z. Instr. **47**, 524. 1927. Z. Physik **49**, 604. 1928.

gelangen. Die Einstellung geschieht augenblicklich und aperiodisch. Nimmt man einen geringeren Plattenabstand, so kann man dieselbe Voltempfindlichkeit auch mit niederer Feldspannung erreichen. Zuerst wurde mit einer Feldspannung von ± 15 Volt und einem Abstand von 1·69 mm gearbeitet (siehe Fig. 1), wobei ebenfalls eine Empfindlichkeit von 0·4 Millivolt pro Skalenteil erreicht wurde. Hierbei zeigte sich indessen der Übelstand, dass der Faden dann sehr oft gegen eine der Schneiden stiess[1]). Die Ausschläge erfolgen im kleinen Bereich linear zur angelegten Spannung. Fig. 1 lässt deutlich den linearen Verlauf der Ausschläge erkennen. Ferner geht auch daraus der Grad der Symmetrie der Ausschläge hervor. Es bedeuten nämlich die den jeweiligen Kurven zugeordneten Vorzeichen die Richtung der Ausschläge. Bei steigendem Schneidenabstand und steigendem Hilfsfeld steigt die Voltempfindlichkeit; die Symmetrie der Ausschläge dagegen nimmt ab. Für die vorliegende Voltempfindlichkeit beträgt bei Annahme konstanter Kapazität (siehe oben) demnach die Ladungsempfindlichkeit des Instruments etwa 10^4 elektrostat. Einh.[2]). In Fig. 2 ist das Schaltschema des Instruments wiedergegeben. E ist das Elektrometer, B die Batterie für die Feldspannung. Die zu messende Spannung wurde an den Faden F gelegt, die Feldspannung an die Schneiden $P_1 P_2$. S ist ein Schalter, der im Ruhezustand geschlossen ist und dabei den Faden erdet. Durch den Schalter U kann entweder das Normalelement N oder die zu messende Spannung X in den Messkreis geschaltet werden. Um zu verhindern, dass beim Einschalten des Normalelements dieses durch den Schalter S kurz geschlossen würde, ist ein Widerstand R_1 von 100000 Ohm vorgelegt. Der Widerstand R_2 von 1 Megohm schützt den Faden gegen Überlastung. Infolge der geringen Kapazität des Instruments ist eine elektrostatische Abschirmung von der Art, wie sie ein Quadrant- oder Binantelektrometer erfordert, hier nicht notwendig. Für den Fall, wo auch im Vergleich zu dieser geringen Kapazität die gelieferten Elektrizitätsmengen gering werden, und dann Störungen durch Luftladungen usw. auftreten, genügt schon eine Erdung der Zuleitung. Man legt dann um den Zuleitungsdraht einen zweiten feinen Draht spiralförmig und erdet diesen. Selbstverständlich wurde auch das Gehäuse geerdet.

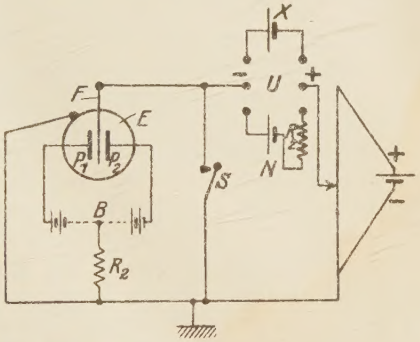

Fig. 2.

Als Kapillarenmaterial ist bei allen Messungen Thüringer Glas verwendet worden. Um alle Kapillaren, die übrigens sämtlich aus dem gleichen Glasfluss

---

[1]) Durch einen geringfügigen konstruktiven Zusatz liesse sich übrigens dieser Übelstand vermeiden. Es hat das Instrument noch einige andere Unannehmlichkeiten, die leicht zu beseitigen wären. [2]) Zum Vergleich mit der Empfindlichkeit anderer gebräuchlicher Elektrometer siehe den Artikel von G. Ettisch, Elektrometrie, in Bd. II Methodik der wissenschaftlichen Biologie, herausgegeben von T. Peterfi (Julius Springer).

stammten, auf den gleichen Anfangszustand zu bringen, wurde durch jede Kapillare zuerst heisse konzentrierte Salzsäure, dann heisses destilliertes Wasser gesaugt. Trotzdem auf diese Weise alle Kapillaren in der gleichen Weise vorbehandelt waren, zeigten sie doch nicht alle bei übereinstimmenden Drucken das gleiche Strömungspotential bei Verwendung der wässerigen 10^{-5} *NaCl*-Eichlösung. Es traten unter anderem hierbei Werte auf, die zwischen 40 und 70 Millivolt schwankten, selbst wenn in strengster Weise auf übereinstimmende Vorbehandlung sowie Übereinstimmung aller anderen Bedingungen geachtet wurde. In allen diesen Fällen war auch dasselbe destillierte Wasser zur Herstellung der Lösung benutzt. Seine spezifische Leitfähigkeit wurde jedesmal gemessen. Dabei ergaben sich Abweichungen, die höchstens 0·1 % betrugen. Die Ursache so unterschiedlicher Werte der Strömungspotentiale kann nicht in verschiedener Beschaffenheit der Lösungen oder der Versuchs- oder der Messbedingungen gesucht werden. Der Grund für die mangelhaften Übereinstimmungen, die nicht nur wir bemerkten, sondern über die auch andere Autoren Angaben machen, ist höchst wahrscheinlich in der Beschaffenheit der Oberfläche der Glaskapillaren zu suchen bzw. in der Natur des Glases. Ehe wir unser Verhalten gegenüber derartigen Feststellungen näher darlegen, sei nur noch bemerkt, dass sich durch keine Art von Vorbehandlung Kapillaren, die so stark voneinander abweichende Werte für die Strömungspotentiale ergaben, dazu bringen liessen, doch noch übereinstimmende Zahlen zu liefern. Ein gewisses Mass von Annäherung konnte erreicht werden, jedoch nicht ein solches, das E-Werte innerhalb der sonstigen Fehlergrenze ergab[1]). Rein praktisch ist im Grunde den Ausführungen, die Freundlich und Ettisch seinerzeit hierüber gemacht haben, nichts hinzuzufügen. Man ist seitdem experimentell nicht weitergekommen, trotz grossem Aufwand an Zeit und Mühe. Es ist daher die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, dass hier nicht eine technische, sondern eine grundsätzliche Schwierigkeit gelegen ist.

Wir wählten unter diesen Umständen für unsere Messungen stets solche Kapillaren aus, die Abweichungen von nicht mehr als 6 bis 7% in den Strömungspotentialen ergaben, wenn unter vollkommen übereinstimmenden Bedingungen gemessen wurde.

Als elektrolythaltige Ausgangslösung (Nullösung) diente eine wässerige 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung. In dieser wurde das Wasser allmählich durch Alkohol ersetzt, so dass schliesslich eine reine alkoholische 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung erhalten wurde. Zur Untersuchung gelangten: Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und Isopropylalkohol.

Für jede neue Konzentration des gleichen Alkohols wurde eine neue Kapillare in Benutzung genommen, die der mitgeteilten Bedingung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit genügen musste. Für die verschiedenen Drucke derselben Alkoholkonzentration jedoch wurde die gleiche Kapillare beibehalten. Für die Messung

[1]) Der Frage dieser Reproduzierbarkeit sowie der „Regeneration" vermögen wir keine besondere Bedeutung zuzuschreiben. Experimentell kann sowohl die eine wie auch die andere umgangen werden. Theoretisch sind beide gegenwärtig noch undurchsichtig.

wurde der Kolben und die Kapillare mit der Lösung gefüllt und etwa 50 Minuten sich selbst überlassen. Dann wurde bei steigendem Druck untersucht. Niemals gingen wir, aus gleich noch zu erörternden Gründen, in einer Messreihe von einem höheren Druck zu einem niedrigeren herunter.

Wurde dagegen derselbe Druck zweimal hergestellt, aber derart, dass zwischen beiden Einstellungen ein höherer Druck geherrscht hatte, so zeigte der zweite Wert für das Strömungspotential einen Unterschied gegen den ersten. Das Potential war beim zweiten Male höher, und zwar in allen Fällen, wo der Lösung Alkohol zugesetzt worden war. Wurde nur die wässerige Lösung gemessen, so waren die Potentiale etwas kleiner. Sie näherten sich wieder den ursprünglichen Werten, wenn die betreffende Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde zwischen den einzelnen Messungen in der Kapillare ruhig gestanden hatte. Die gemessenen Abweichungen lagen dann innerhalb der Fehlergrenze. Es handelt sich hierbei also um einen anderen Fall der Reproduzierbarkeit.

III.

Die Berechnung des uns interessierenden Potentialsprunges wird notgedrungen nach der HELMHOLTZschen Formel (1) vorgenommen, obwohl bereits GOUY[1]) und zuletzt MÜLLER[2]) darlegten, dass sie in den meisten Fällen nicht zutreffen kann:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa}{D} \cdot \frac{E}{p} = K_0 \cdot \frac{E}{P}. \qquad (1)$$

Die Ausdrücke, die jene Autoren an ihre Stelle setzen, sind aber gegenwärtig nicht auswertbar. Im übrigen konnte (1) zur vergleichenden Bestimmung von ζ immer noch brauchbar erscheinen, solange die Voraussetzung hinsichtlich des Charakters von ζ als unabhängiger Variablen nicht anzuzweifeln war. Die Werte der Formel (1) für die innere Reibung η, für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ und für die DK D der bezüglichen Lösungen sind durch Messungen von uns bestimmt. E ist das gemessene Strömungspotential, p der Druck.

Zur Anwendungsmöglichkeit der obigen Formel (1) sowie über die darin vorkommenden Grössen ist an dieser Stelle folgendes zu bemerken: Zur Ableitung des Ausdrucks (1) sind von HELMHOLTZ zwei Gruppen von Voraussetzungen gemacht worden: 1. hydrodynamische und 2. solche hinsichtlich der Zustände und Vorgänge an der Phasengrenze fest—flüssig. Er setzt die langsame (oder laminare) Strömung (Schichtenströmung) voraus. Es muss daher besonders darauf geachtet werden, dass der Grenzwert der Strömungsgeschwindigkeit bzw. des Druckes für den laminaren Strömungsbereich nicht überschritten wird.

---

[1]) GOUY, Ann. Physique 7, 129. 1917. [2]) MÜLLER, Kollch. Beih. 26, 274. 1928.

Das Reynoldssche Gesetz gibt die Möglichkeit, diejenige Grenzgeschwindigkeit zu bestimmen, bei der die laminare Strömung einer bestimmten Lösung in einer Kapillare von vorgegebenem Radius in die turbulente Form übergeht. Nach diesem Gesetz muss $c_K = R_K \frac{\eta}{r \cdot \varrho}$ sein, wobei für R_K der Wert 1160[1]) eingesetzt wurde, r ist der Radius der Kapillare, ϱ die Dichte der Lösung. Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit wurde für die wässerige Lösung ausgeführt, da für sie auf Grund des Reynoldsschen Gesetzes ungünstigere Bedingungen bestehen als für irgendeine alkoholische. Für diese steigt nämlich die innere Reibung. (Die geringe Unterschreitung des Wertes für die innere Reibung bei reinem Methylalkohol [siehe Fig. 5] fällt quantitativ nicht ins Gewicht.) Ausserdem nimmt die Dichte mit steigender Alkoholkonzentration ab. Es dürfen also für solche alkoholischen Lösungen die Strömungsgeschwindigkeiten erheblich grösser sein als für rein wässerige. Die Kapillarenlänge betrug 8 cm, der Radius 0·038 bis 0·04 cm. Für die kritische Geschwindigkeit ergab sich also:

$$c_K = R_K \frac{\eta}{r\varrho} = 543 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}. \tag{2}$$

Es wurde nun die bei einem Druck von 60 cm sich einstellende Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Geschwindigkeit ist $c = \frac{V}{q \cdot t}$, wobei das Volumen $V = 200 \text{ cm}^3$, der Querschnitt $q = 0{\cdot}02^2 \pi \cdot \text{cm}^2$, die Durchflusszeit $t = 570$ Sekunden beträgt. Die bei einem Druck von 60 cm Quecksilbersäule erzielte Geschwindigkeit wird also $c = 278{\cdot}6$ cm $\cdot$ sec^{-1}. In weitem Abstand von der kritischen Geschwindigkeitsgrenze wurde somit gemessen. Der Druck von 60 cm Hg galt ja für alle Lösungen als obere Grenze. Damit ist also eine mehrfache Sicherung dafür gegeben, dass man dem Turbulenzgebiet, auch selbst dem Übergangsgebiet, in dem die Strömung instabil wird, fern genug geblieben war. Der für uns wichtigste Teil der Messungen liegt aber keineswegs bei den hohen Drucken, sondern bei kleinen, also bei sehr geringen Geschwindigkeiten. Diese aber ergeben sich als von niederer Grössenordnung gegenüber den kritischen Geschwindigkeiten. Im übrigen pflegt ja unter gewöhnlichen Umständen der Übergang vom laminaren in den turbulenten Bereich durch eine sehr merkliche Richtungsänderung in der $\eta(c)$-Kurve kenntlich zu werden (c steht hier für die Geschwindigkeit).

[1]) Nach Schiller, Physikal. Z. 26, 566. 1925. Siehe auch Lorenz, Technische Hydrodynamik, S. 69.

Für die Verhältnisse in der Phasengrenze machte HELMHOLTZ Annahmen, die für den allgemeinen Fall schon lange als nicht ausreichend erkannt sind[1]).

Die STERNsche Theorie[2]) liefert als Differentialgleichung der Doppelschicht:

$$\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \zeta) = FZ\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c}\cdot e^{\frac{\Phi_- - F}{RT}\zeta}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ - F}{RT}\zeta}}\right)$$
$$+\sqrt{\frac{DRTc}{36\pi}}\left(e^{\frac{F}{2RT}\zeta} - e^{\frac{F}{2RT}\zeta}\right).$$

Diese Gleichung stellt die Ladungsverteilung in der Phasengrenze dar. Sie lässt erkennen, welcher Grössen es bedarf, um die hier herrschenden Verhältnisse festzulegen. d ist die DK der Ionen. δ ist die Entfernung der ersten Schicht von der zweiten, ψ_0 ist das Potential der ersten Flüssigkeitsschicht gegenüber denjenigen Teilen der Flüssigkeit, wo Gleichverteilung der Ionen herrscht. F ist das elektrochemische Äquivalent, Z ist die maximale Anzahl der adsorbierten Ladungen. Z ist unbekannt und auch unzugänglich, d ist unzugänglich, desgleichen die Werte Φ_+ und Φ_-, die Adsorptionspotentiale, die hier als Konstanten auftreten. Es ergibt sich also, dass die STERNsche Theorie zu Ausdrücken führt, die nicht auswertbar sind. Ausserdem lässt STERN die hydrodynamische Seite der Angelegenheit unverändert bzw. er äussert sich zu ihr gar nicht. Man ist also gezwungen, auf die HELMHOLTZsche Formel zurückzugreifen. Dabei muss aber im Auge behalten werden, dass nur bei relativ hohen Konzentrationen, etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mol., die angenommene Verteilung an der Phasengrenze mit der tatsächlich vorhandenen übereinstimmt[3]), dass aber selbst dann der quantitative Ausdruck der HELMHOLTZschen Theorie nicht voll gültig ist. Unterhalb dieser Konzentrationen aber wird sie aus diesen Gründen um so weniger zutreffende Werte liefern, zu je geringeren Konzentrationen man gelangt. Man hat leider nicht einmal ein Schätzungsmass für die Grösse der Abweichung bei sinkender Konzentration. Immerhin müssen bei Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-6} mol. Lösung die Abweichungen einen erheblichen Prozentsatz ausmachen. Experimentell wird sich das so darstellen, dass man das

[1]) Siehe hierzu G. ETTISCH, Abschnitt „Elektrokinetik" in GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. XIII. [2]) O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.
[3]) Siehe hierzu den Artikel von G. ETTISCH, „Elektrokinetik" in GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. XIII.

Strömungspotential wohl richtig misst, und auch die anderen Grössen, die die Helmholtzsche Formel verlangt, richtig bestimmt, durch Verwendung des Helmholtzschen Ausdrucks aber für das ζ einen Wert ausrechnet, der vom realen Wert zum mindesten in demselben Masse abweichen wird, wie die tatsächliche Verteilung von der von Helmholtz angenommenen. Auf andere Möglichkeiten von Diskrepanzen weist noch das Ergebnis dieser Arbeit hin. Wie wenig zureichend die Helmholtzsche Theorie ist, ersieht man deutlich daraus, dass sie — das braucht wohl kaum im einzelnen dargelegt zu werden — bei Elektrolytzusatz zu destilliertem Wasser einen Potentialabfall fordert, während einwandfrei bei geringem Elektrolytzusatz ein Anstieg nachgewiesen ist. Erst die Theorie von O. Stern gab einen Ausdruck, der, für c quadratisch, das Maximum erklärt und auch zugleich diesen Extremwert für sehr kleine Konzentrationen verlangt. Es hat also keinen Sinn, den ζ-Werten vorab in niederem Konzentrationsbereich eine absolute Bedeutung zuzuschreiben. Es wäre höchstens zulässig, in diesem Konzentrationsbereich unter vergleichbaren Bedingungen gemessene, verschiedene Lösungen miteinander zu vergleichen (siehe oben). Würde man also etwa die Leitfähigkeit einer 10^{-7} oder 10^{-6} mol. Lösung auch noch weiter als auf $1^0/_{00}$ genau bestimmen, so würde darum doch der ζ-Wert nicht an absoluter Richtigkeit gewinnen. Auch die Angabe der $\frac{E}{p}$-Werte bedeutete keine Überwindung der grundsätzlichen Schwierigkeiten.

Aus allen diesen Gründen geht hervor, dass die Kritik wie auch die sich anschliessende Diskussion von Kruyt und van der Willigen[1]) nicht angebracht ist. Diese Autoren bezweifelten die Realität des starken Anstiegs der $\zeta(c)$-Funktion in den Messungen von Freundlich und Ettisch[2]). Sie hatten dabei aber offenbar die Leistungsfähigkeit der Helmholtzschen Theorie überschätzt, deren quantitativen Ausdruck sie benutzten.

Was die einzelnen Grössen der Helmholtzschen Formel anbelangt, so ist dabei noch auf folgendes hinzuweisen. Für die Zähigkeit nimmt man dabei diejenige Grösse, die für die Lösung als solche Gültigkeit hätte, d. h. man lässt unbeachtet, dass an der Phasengrenze besondere Verhältnisse herrschen[3]).

[1]) Kruyt und van der Willigen, Koll. Z. 45, 307, 1928. [2]) Freundlich und Ettisch, loc. cit. [3]) Darauf bezieht sich auch die Bemerkung in G. Ettischs Artikel „Elektrokinetik" in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XIII, S. 361.

Hinsichtlich der DK sei bemerkt, dass man bei der wässerigen Elektrolytlösung gezwungen ist, die DK von destilliertem Wasser einzusetzen, da man über diejenige der 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung nicht unterrichtet ist. Für die alkoholischen Lösungen wurden die DK zwar durch Messung bestimmt, aber aus der Sternschen Formel geht hervor, dass man vor allem die der Doppelschicht kennen sollte. Die der Lösung, die im Ausdruck für die räumliche Ladungsdichte auftritt, ist von geringerer Bedeutung, da dieses Glied bei merklicher Konzentration bereits wegfallen kann. Auch für die Elektrolytlösung, ja selbst bei destilliertem Wasser, sollte man die DK jener Schicht kennen. Zu allen den früher genannten Unsicherheiten gesellen sich also auch noch diese.

Die zur Messung gelangenden Alkohole wurden vor dem Versuch einer dreifachen Destillation unterworfen. Die Destillate wurden auf ihre Leitfähigkeiten geprüft. Zweites und drittes Destillat ergaben meist schon eine gute Übereinstimmung. Für die Herstellung der Lösungen kam das destillierte Wasser des Instituts zur Verwendung. Es hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}. Nur Abweichungen bis zu 0·1% wurden zugelassen.

Das benutzte *NaCl* war aus Wasser zweimal umkristallisiert.

Die verschiedenen Alkoholkonzentrationen wurden in der Weise hergestellt, dass man zunächst eine 10^{-1} mol. wässerige *NaCl*-Lösung bereitete, aus der durch weitere Verdünnung eine 10^{-5} mol. gewonnen wurde. Auf dieselbe Art wurde eine 10^{-5} mol. rein alkoholische *NaCl*-Lösung hergestellt. Aus diesen beiden Ausgangslösungen wurden durch Vermischen die verschiedenen Alkoholkonzentrationen erhalten. Die hierbei auftretende Volumenkontraktion hat zur Folge, dass man eine etwas konzentriertere *NaCl*-Lösung erhält. Dieser Fehler erreicht bei einer 45%igen Alkohollösung den Maximalwert, nämlich den von etwa 3%; er wurde nicht berücksichtigt.

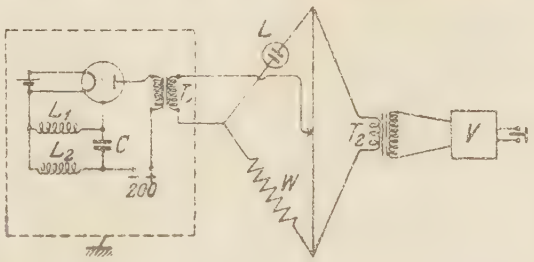

Fig. 3.

Die Messung der Leitfähigkeit der Lösungen geschah mit einer modifizierten Anordnung nach Ulich[1]). Alle Messungen wurden bei Frequenzen von 500 bis 1000 ausgeführt. Hierbei war es möglich, das Minimum auf etwa $^1/_{10}$ mm des Messdrahtes scharf einzugrenzen. In der Fig. 3 ist das Schaltschema, in Fig. 4 (S. 396) sind die Messungsergebnisse graphisch wiedergegeben.

Zur Bestimmung der Zähigkeit wurde das Viscosimeter nach Ostwald bei 23° C benutzt. (Die Ergebnisse siehe Fig. 5, S. 396.)

[1]) W. Ulich, Z. physikal. Ch. 115, 177, 377. 1925.

Bestimmungen der Viscosität von Wasser-Alkoholgemischen sind bereits von Traube[1]) ausgeführt worden. Die Ergebnisse unserer Messungen stimmen hinreichend mit jenen überein.

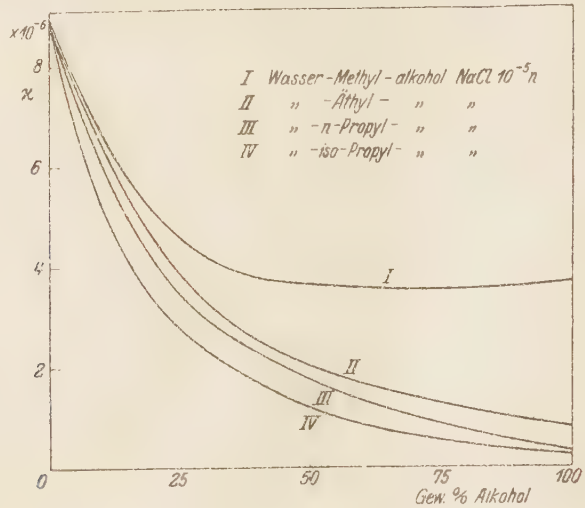

Fig. 4.

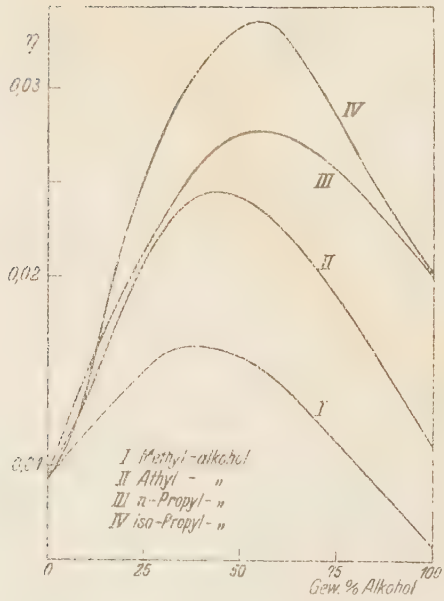

Fig. 5.

Die DK der Lösungen wurde mit einer Schwebungsapparatur gemessen, deren prinzipielle Anordnung einer Arbeit von Ebert, Eisenschitz und v. Hartel entnommen ist[2]). Die Apparatur wurde zunächst mit Lösungen von Wasser und Aceton geeicht, wobei die Werte von Drude[3]) als richtig angenommen wurden. Die Messungen geschahen bei einer Wellenlänge von 50 m. Fig. 6 (S. 397) gibt die Ergebnisse der Messungen wieder.

Es ist bereits oben auseinandergesetzt, in welcher Weise die Lösungen vorbereitet wurden und wie die Messungen vor sich

[1]) I. Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 871. 1886. [2]) L. Ebert, Eisenschitz und H. v. Hartel, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 94. 1928. [3]) Drude, Z. physikal. Ch. **23**, 267. 1867.

gingen. In den nun folgenden Figuren ist der ζ-Potentialsprung in Abhängigkeit vom treibenden Druck aufgetragen, und zwar auf der X-Achse der Druck in Zentimeter Hg. Waren die ζ-Werte negativ, so wurden sie mit steigendem Absolutwert vom Nullpunkt aus nach unten, wenn positiv, in entgegengesetzter Richtung aufgetragen.

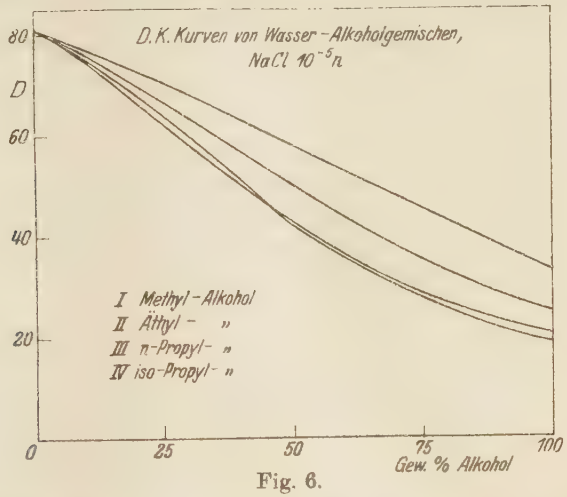

Fig. 6.

Die Numerierung der Kurven geschah mit steigender Alkoholkonzentration und war so, dass der wässerigen Lösung stets die Zahl Eins entspricht. In jeder Tabelle ist die Kurvennummer der betreffenden Konzentration zugefügt worden.

Die in den nachfolgenden Figuren und Tabellen mitgeteilten Messergebnisse lassen merkwürdige Verhältnisse erkennen. Die rein wässerige 10^{-5} mol. $NaCl$-Lösung ergab zunächst für den Potentialgradienten das bekannte Verhalten: Er ist von der Flüssigkeit zum Glas gerichtet. Darüber hinaus aber zeigt sich im Gegensatz zu den bisherigen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Ermittlungen, dass die $\zeta(p)$-Kurve nicht in allen Druckbereichen parallel zur Abszisse verläuft (Tabellen und graphische Darstellungen siehe bei den bezüglichen Alkoholen). Mit anderen Worten: Der ζ-Potentialsprung erwies sich als druckabhängig, und zwar bei kleinen Drucken. Im Bereich der bisher gemessenen, also von etwa 20 bis 60 cm Hg, besteht Übereinstimmung mit allen bisherigen Ermittlungen, d. h. Druckunabhängigkeit der $\zeta(c)$-Funktion. Die bei niederen Drucken als 20 cm Hg-Säule auftretende Druckabhängigkeit des elektrokinetischen Potentialsprunges ist von der Art, dass bei steigendem

Druck der Absolutwert von ζ zunimmt. Bei so niederen Drucken ist es nicht mehr möglich, mit dem Kapillarelektrometer eine einwandfreie Messung anzustellen. Daher wurde, wie schon oben mitgeteilt, fortab das PERRUCAsche Elektrometer verwendet. Für spätere Messungen wird dieses von uns noch empfindlicher gemacht werden, um auch bei noch geringerem Druck als etwa 3 cm *Hg*-Säule den qualitativ schon jetzt einwandfrei erkennbaren Potentialsprung der quantitativen Bestimmung zugänglich zu machen. So, wie die Verhältnisse bei unseren bisherigen Messungen lagen, waren nämlich die Elektrizitätsmengen bei Drucken von $p < 3$ cm *Hg*-Säule selbst für das PERRUCA-Elektrometer zu gering. Man beobachtet daher hierbei keine endgültige Einstellung des Elektrometerfadens, sondern allein feine Schwankungen. Bei niedrigem Druck ergeben also auch reine Elektrolytlösungen den $\zeta(p)$-Effekt.

IV.

Methylalkohol (Tabelle 1, Fig. 7).

Ersetzt man in der 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung das Wasser durch Alkohol, so tritt die Druckabhängigkeit noch stärker hervor. Im Gegensatz zur reinen Elektrolytlösung besteht sie hier nicht nur in kleinem Bereich und bei niederem Druck, vielmehr gibt es hier einen weiten Bereich, wo $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_c \neq 0$ ist. Immerhin lässt die Fig. 7 deutlich die Neigung der Kurven erkennen, doch schliesslich zur p-Achse parallel zu laufen. Bei Steigerung der Alkoholkonzentration wird die genannte Abhängigkeit immer stärker, d. h. die $\zeta(p)$-Kurve dreht sich dabei. Ausserdem findet aber noch eine Verschiebung statt nach kleineren Absolutwerten der ζ-Potentiale. Die Richtung des Gradienten verläuft dabei von der Flüssigkeit zum Glase. Von der Kurve 4 ab (30 % iger Alkohol) jedoch kehrt sich die Verschiebungsrichtung um. Die $\zeta(p)$-Kurven können nicht bis zur X-Achse verfolgt werden, da selbst das PERRUCA-Elektrometer hierbei die oben beschriebenen Unsicherheiten zeigte. Überblickt man die Gesamtheit

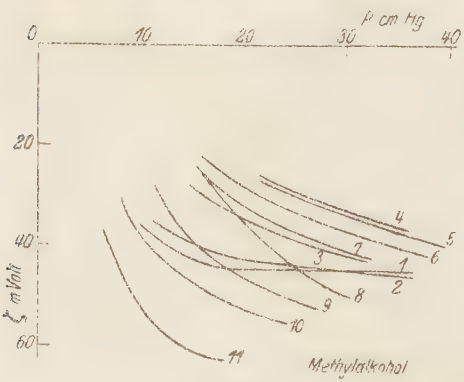

Fig. 7.

Tabelle 1. Methylalkohol.

P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV
0%: Kurve 1			1·4%: Kurve 2			12·6%: Kurve 3			28·7%: Kurve 4		
10·00	0·24	35·6	14·14	0·62	38·7	15·87	0·56	29·7	21·91	0·71	26·5
15·83	0·82	42·6	18·12	0·86	41·8	19·46	0·79	34·1	24·12	0·84	28·5
18·16	0·93	44·6	20·64	0·97	42·0	25·07	1·14	38·7	24·92	0·88	29·1
20·29	1·02	44·1	27·15	1·34	43·6	28·97	1·40	40·7	31·74	1·51	35·7
22·40	1·14	44·3	36·27	1·87	45·3	31·34	1·56	42·0			
34·70	1·84	44·3									
30·3%: Kurve 5			47·6%: Kurve 6			56·3%: Kurve 7			68·4%: Kurve 8		
21·78	0·73	27·7	16·81	0·46	23·3	20·21	0·76	31·9	17·49	0·65	29·5
23·65	0·82	28·9	19·93	0·66	28·2	23·30	0·99	35·9	21·53	0·99	36·8
27·30	1·03	31·3	25·76	1·02	33·8	30·35	1·46	40·8	22·44	1·16	41·3
38·19	1·76	38·3	30·81	1·34	37·0	32·11	1·57	41·5	23·66	1·35	45·5
			37·11	1·73	40·8				30·00	1·87	49·6
75·5%: Kurve 9			88·4%: Kurve 10			97·5%: Kurve 11					
12·06	0·49	30·3	8·39	0·39	30·6	7·03	0·49	40·0			
15·20	0·81	39·5	9·84	0·58	38·4	9·40	0·82	51·0			
17·45	1·01	43·0	13·35	0·93	44·4	13·03	1·29	57·6			
23·77	1·58	49·6	18·45	1·45	51·1	16·36	1·73	61·7			
26·38	1·82	51·5	21·58	1·75	52·8	17·22	1·84	62·5			
			21·75	1·78	53·2						

der Methylalkoholkurven, so hat es den Anschein, als ob sie zu einem solchen Potentialwert liefen, wo bei übereinstimmendem Druck die bezüglichen ζ nicht viel voneinander verschieden sind (Konvergenz).

Äthylalkohol (Tabelle 2, Fig. 8).

Hier besteht im ganzen dasselbe Verhalten. Man findet die Drehung, die Verschiebung und auch die Konvergenz. Nur quantitative Unterschiede sind vorhanden. Die Drehung scheint ausgesprochener. Bei niederem Druck werden schon erhebliche Elektrizitätsmengen geliefert, so dass hier gut gemessen werden kann, eine an sich merkwürdige Angelegenheit. Die Verschiebung ist dem Anschein nach stärker (s. jedoch weiter unten).

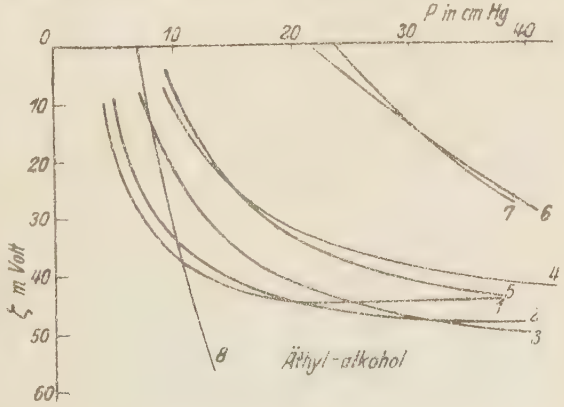

Fig. 8.

Tabelle 2. Äthylalkohol.

P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV
0%: Kurve 1			10·4%: Kurve 2			25·6%: Kurve 3			38·2%: Kurve 4		
4·33	0·05	10·9	5·21	0·06	11·1	7·20	0·06	7·9	9·23	0·08	8·5
6·49	0·20	26·7	5·24	0·07	12·4	9·14	0·17	19·1	15·19	0·42	26·0
8·90	0·35	34·4	7·07	0·18	24·3	14·53	0·49	34·7	20·59	0·72	32·9
10·46	0·45	37·9	8·85	0·28	31·2	20·87	0·87	42·1	26·96	1·09	37·9
15·02	0·73	42·5	17·70	0·80	43·7	30·42	1·44	48·0	34·20	1·50	41·2
22·33	1·15	44·9	24·40	1·19	47·0	38·09	1·89	50·2	41·48	1·90	43·0
32·03	1·68	45·7	34·13	1·73	48·8						
35·88	1·86	45·3									
45·4%: Kurve 5			68·3%: Kurve 6			76·8%: Kurve 7			93·8%: Kurve 8		
9·33	0·04	4·2	22·11	0·30	0·86	24·12	0·03	0·6	7·34	0·05	2·6
11·23	0·18	14·1	27·00	0·46	10·9	24·91	0·17	3·9	8·35	0·38	17·0
14·46	0·39	23·7	29·38	0·64	14·0	31·72	1·02	17·7	9·47	0·71	28·2
23·09	0·98	36·8	33·64	1·03	19·5	34·15	1·32	21·2	10·95	1·17	40·4
27·22	1·26	40·1	37·45	1·51	25·9	37·79	1·87	27·2	12·11	1·55	48·3
30·71	1·49	42·1	39·89	1·80	28·9				13·10	1·94	55·7
36·68	1·90	44·9									

n-Propylalkohol (Tabelle 3, Fig. 9).

Tabelle 3. *n*-Propylalkohol.

P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV
0·0%: Kurve 1			3·7%: Kurve 2			10·2%: Kurve 3			17·8%: Kurve 4		
4·78	0·16	29·42	6·85	0·15	20·9	8·47	0·09	12·8	14·76	0·25	17·2
5·68	0·20	31·42	9·42	0·32	32·5	11·62	0·31	29·5	17·41	0·42	24·9
6·80	0·26	33·79	12·52	0·52	39·0	15·48	0·56	38·9	20·45	0·62	31·2
10·67	0·47	39·38	18·69	0·90	45·6	20·47	0·87	47·1	27·00	1·08	40·9
12·75	0·59	42·00	23·56	1·19	47·8	30·37	1·51	54·8	31·41	1·37	44·6
26·66	1·26	42·41	34·83	1·84	50·0	36·04	1·86	57·0	37·91	1·79	48·4
48·88	2·29	42·00									
25·2%: Kurve 5			34·4%: Kurve 6			51·2%: Kurve 7			59·2%: Kurve 8		
19·51	0·25	18·3	25·4	0·27	10·7	35·72	0·36	9·43	38·52	0·08	1·7
24·55	0·64	29·2	28·87	0·55	19·0	38·02	0·53	13·1	42·88	0·45	8·9
27·68	0·86	34·8	33·06	0·83	25·2	44·75	1·01	21·2	46·13	0·77	14·3
30·77	1·08	39·4	40·91	1·42	35·1	51·95	1·49	26·9	51·91	1·26	20·6
34·39	1·36	44·1	47·81	1·86	39·1	55·94	1·79	30·0	54·75	1·56	24·2
41·40	1·80	48·6									
68·3%: Kurve 9			78·7%: Kurve 10			86·6%: Kurve 11			98·2%: Kurve 12		
15·97	0·15	6·9	33·71	0·52	9·4	kein Potential!			22·40	0·08	1·2
20·22	0·37	13·8	36·70	0·67	11·0				25·76	0·32	3·8
29·86	0·85	21·6	41·88	0·89	12·9				31·37	0·53	5·3
34·01	1·05	23·3	46·59	1·04	13·6				42·26	0·87	6·5
49·83	1·68	25·5							51·18	1·20	7·4
52·21	1·83	26·5							57·95	1·41	7·7

Auch hier treten zunächst Verhältnisse auf wie wir sie für alkoholische Lösungen bisher gefunden haben. Konvergenz scheint nur bis an die Grenze gegen höhere Konzentrationen (bis zu etwa 60 % igen Alkohol) zu bestehen. Die Drehung und Verschiebung sind stärker als bei Äthylalkohol. Die Verschiebung geht hier bis zum Richtungswechsel des Potentialgradienten. Bei 88·6 % igem Alkohol ist keine zahlenmässige Angabe über die Grösse des Potentialsprunges möglich. Bei 98·2 % iger Lösung dagegen hat der Gradient die Richtung vom Glas zur Flüssigkeit.

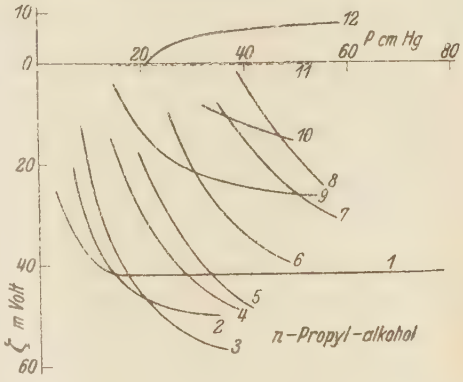

Fig. 9.

iso-Propylalkohol (Tabelle 4, Fig. 10).

Beim Übergang zu einem Alkohol mit verzweigter Kette erkennt man, dass die Drehungen auch hier vorhanden sind, desgleichen die Verschiebungen. Man trifft aber auf keinen Vorzeichenwechsel, wenigstens nicht bei den von uns untersuchten Lösungen (bis etwa 80 % igen Alkohol).

Tabelle 4. iso-Propylalkohol.

l cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV
0 %: Kurve 1			3·8 %: Kurve 2			11·6 %: Kurve 3			29·4 %: Kurve 4		
4·43	0·04	8·5	11·44	0·24	16·9	14·75	0·29	16·5	21·61	0·47	28·5
6·05	0·17	24·3	15·04	0·49	26·9	23·84	0·93	33·1	25·45	0·76	40·2
9·60	0·39	36·1	19·94	0·81	33·3	28·00	1·25	37·6	25·75	0·79	40·2
11·32	0·50	38·7	25·04	1·14	37·3	33·71	1·57	39·4	32·08	1·26	51·6
14·64	0·68	42·7	29·94	1·45	39·7	37·17	1·79	40·7	36·31	1·60	58·1
26·11	1·42	47·4	35·34	1·78	41·3				38·28	1·76	60·2
34·83	1·89	47·4	36·44	1·84	41·5						
37·0 %: Kurve 5			47·6 %: Kurve 6			58·2 %: Kurve 7			76·8 %: Kurve 8		
19·37	0·15	6·8	31·27	0·01	3·0	32·08	0·08	1·7	43·66	0·41	4·3
22·15	0·40	16·2	33·63	0·29	7·3	36·39	0·30	5·9	47·86	0·52	5·0
26·17	0·70	23·9	37·00	0·55	12·3	38·63	0·50	9·2	51·44	0·79	7·2
31·08	1·11	31·7	41·29	0·92	18·5	42·20	0·79	13·1	55·67	0·95	7·9
35·35	1·49	37·4	44·50	1·22	22·9	46·43	1·13	17·1	59·80	1·16	9·0
38·82	1·70	38·8	48·13	1·58	27·3	52·41	1·58	21·2	63·71	1·43	10·4
40·32	1·82	40·2	50·52	1·82	29·9	53·84	1·70	22·2			
						55·66	1·88	23·7			

Auf einen Umstand muss noch eingegangen werden. Bei der Messung sämtlicher Lösungen gab es einen bestimmten unteren Grenzwert des Druckes. Unterhalb davon war kein verlässlicher Wert für das Strömungspotential festzustellen. Man musste von ihm aus ansteigen. Entsprechend dem HELMHOLTZschen Ausdruck sollte aber E, das Strömungspotential, gegen Null gehen, wie p ($E = K \cdot p$), der Druck. Dass dieses nach den Messergebnissen nicht der Fall ist, trotzdem bei geringstem Druck schon Flüssigkeit aus der Kapillare austropft, kann zweierlei Gründe haben. Entweder die Doppelschicht bleibt bei dem herrschenden Geschwindigkeitsgefälle vollständig intakt und wird nicht bewegt. Dann werden gleichviel Ladungen beiderlei Vorzeichens an beide Elektroden geführt. Dann kann kein ζ gemessen werden, da es keines gibt. Die Trennung der Flüssigkeitsschichten erfolgt an einer Stelle der Lösung, wo im Sinne einer BOLTZMANNschen Verteilung bereits das Potential Null herrscht, also Gleichverteilung beider Ladungsarten. Dann ist $E = 0$ nicht wegen $p = 0$, sondern wegen $K = 0$; denn es ist ja nach (1)

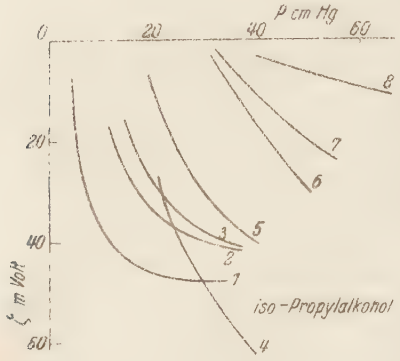

Fig. 10.

$$K = \frac{D}{4\pi\varrho\varkappa} \cdot \zeta$$

und

$$\zeta = 0.$$

Oder aber: Es wird unter den geschilderten Bedingungen wohl die Doppelschicht tangential auseinandergeschoben. Nur gelangen zu geringe Elektrizitätsmengen an die Elektrode, als dass bei der Kapazität von Instrument und Zuleitungen eine hinreichende Aufladung erfolgen könnte. Auf Grund der gegenwärtigen hydrodynamischen Kenntnisse sowie auch derjenigen von der Tiefe der Ionenverteilung von der Wand zum Innern der Lösung unter den Bedingungen, die bei unseren Messungen vorlagen, ist eine klare Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht zu treffen. Die Wahrscheinlichkeit spricht mehr für die zweite. Schon oben ist erwähnt, dass man am Messinstrument einwandfrei bereits bei kleinstem Druck das Auftreten einer EMK beobachtet. Ferner: Das Minimum- (Strömungs-) Potential, das bei einer Lösung gemessen war, betrug $1 \cdot 10^{-2}$ Volt

(47·6% iso-Propylalkohol bei 31·27 cm Druck). Unterhalb dieses zugehörigen Druckes war kein zahlenmässiger Wert von einiger Sicherheit für E zu erlangen. In anderen Fällen war das zum niedrigsten anwendbaren Druck gehörige Strömungspotential von der Grössenordnung $7{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$ Volt (56·3% Methylalkohol bei 20·26 cm Hg). Die Voltempfindlichkeit unserer Messanordnung betrug aber (siehe oben) grössenordnungsmässig 10^{-5} Volt. Es kann also unmöglich an zu niedriger Spannung liegen. Mit anderen Worten, nicht die Grenze der Voltempfindlichkeit war erreicht, sondern die der Empfindlichkeit für Elektrizitätsmengen. Mit einer auf Elektrizitätsmengen noch empfindlicheren Anordnung hoffen wir demnächst Messungen bei weit niederen Drucken ausführen zu können.

Es geht also nicht an zu verfahren, wie es GÖSTA KÖHLER[1]) in seiner Arbeit tat, nämlich die $v(i)$-Kurve zum Schnitt mit der Abszisse zu extrapolieren. Rein formal steht einem solchen Verfahren nichts im Wege, nur hat es keinen physikalischen Sinn. Es widerspricht auch jeglicher experimentellen Erfahrung, auch der von GÖSTA KÖHLER[2]) selbst, und ausserdem würde eben für unsere Verhältnisse vorauszusetzen sein, dass bis zu relativ recht hohen Drucken (etwa 30 cm Hg-Säule!) kein Zerreissen der Doppelschicht eintritt. Dass die $\zeta(p)$-Kurven nicht die Richtung auf den Koordinatenanfang haben, ist nunmehr kaum verwunderlich.

V.

Die mittels der Methode der Strömungspotentiale gefundenen Ergebnisse sind bereits in unserer vorläufigen Mitteilung in bestimmtem Sinne verallgemeinert worden. Damals wurde der Schluss gezogen, dass auch die anderen Methoden, den ζ-Gradienten zu messen, analoge Effekte ergeben müssten. So müsste bei der Kataphorese das aus der Wanderungsgeschwindigkeit errechnete ζ von der Feldstärke abhängen. Genau so sollte bei der Elektrosmose die überführte Wassermenge von der Feldstärke (bzw. Stromstärke) bestimmt werden. Beide Voraussagen haben sich inzwischen erfüllt. MOONEY[3]) machte die Mitteilung, dass er die Abhängigkeit des ζ von der Feldstärke bei der

[1]) G. KÖHLER, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 113. 1932. Er benutzte die Methode der Elektroendosmose (ζ-Abhängigkeit von der Stromstärke). Als Abszisse trug er die Stromstärke i auf, als Ordinate das überführte Wasservolumen (bzw. ζ).
[2]) KÖHLER, loc. cit. Die an dieser Stelle angegebene Wasserüberführung wäre nicht erklärbar, wollte man annehmen, dass die Schichtentrennung erst ausserhalb der Doppelschicht erfolgt. [3]) MOONEY, J. physical Chem. **35**, 331. 1931.

Kataphorese aufgefunden habe. Die Arbeit von GÖSTA KÖHLER[1]) ist oben schon von uns erwähnt worden. Dort erklärten wir uns nicht einverstanden mit gewissen Verfahren, die KÖHLER einschlägt. (So meinten wir, dass das v eine Funktion höherer Ordnung von i ist, keine bloss lineare.) Soviel zeigen die Versuche von GÖSTA KÖHLER indes klar, dass hier das ζ eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld besitzt.

Die theoretische quantitative Klärung der Frage wird nicht einfach sein. Dabei wird sich gewiss als besondere Schwierigkeit die nach der Definition von ζ selbst herausstellen.

Geht man von der HELMHOLTZschen Formel (1) für das Strömungspotential aus, so sollte bei einer bestimmten Lösung

$$E = K \cdot p$$

sein, im besonderen sollte gelten

$$K = \frac{D}{4\pi\eta} \cdot \zeta = \text{const.}$$

Das ist aber nach unseren Messergebnissen keineswegs der Fall. Zwar liegen hier — angenähert wie bei GÖSTA KÖHLER die $v(i)$-Werte — die $E(p)$-Werte bei höheren Drucken (annähernd) auf einer Geraden, doch darf daraus noch keineswegs gefolgert werden, dass an Stelle der einfachen Proportionalität die Linearität treten könnte. Die $E(p)$-Kurve läuft praktisch gewiss mit verschwindender Tangente in den Koordinatenanfang.

Die HELMHOLTZsche Formel scheidet damit endgültig für die Berechnung von ζ aus. Seit den Arbeiten von GOUY[2]), FREUNDLICH[3]) u. a. waren schon Momente beigebracht, die die absolute Brauchbarkeit dieser Theorie zweifelhaft erscheinen liessen. Der quantitative Ausdruck war aber immer noch im Vergleich (siehe oben) brauchbar, da eine Annahme unangetastet bleiben konnte: Jener ζ-Potentialsprung sollte als eine für jedes zweiphasige System charakteristische, eindeutige, unabhängige Grösse in die Endgleichungen eingehen. Auch in alle Weiterbildungen der HELMHOLTZschen Theorie wurde diese Voraussetzung übernommen. Die obigen Versuche zeigen, dass dieses nicht mehr angeht.

Sowohl MOONEY[4]) als auch H. REICHARDT[5]) und auch G. KÖHLER[6]) haben zu diesem von uns gefundenen Effekt bisher etwa in demselben

[1]) KÖHLER, loc. cit. [2]) GOUY, loc. cit. [3]) H. FREUNDLICH, Z. Elektrochem. 27, 505. 1921. [4]) MOONEY, loc. cit. [5]) H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) 154, 337. 1931. [6]) KÖHLER, loc. cit.

Umfang theoretisch Stellung genommen, wie es in unserer Mitteilung[1]) geschah. Dabei suchen die beiden zuerst genannten Autoren die Ursache davon in dem Abweichen des Verhaltens der Zähigkeit der Grenzschicht von ihrem Verhalten im Schosse der Lösung. Schon oben S. 394, Anm. 3, ist darauf hingewiesen, dass seit langem hierin ein schwacher Punkt in den bestehenden theoretischen Darlegungen bestand. REICHARDT, dem sich dann auch KÖHLER anschliesst, glaubt damit eine andere Erklärung gegeben zu haben, als es in unserer Veröffentlichung geschah. Die Wanderung der Trennungsstelle in der Doppelschicht bei Änderung der Schubspannung stellt aber nur den einen Faktor unserer Deutung dar. Offenbar ist den beiden Forschern die Stelle entgangen, in der wir schrieben: „ . . . weiterhin wird als wesentliches Moment folgendes zu beachten sein. Die Zustände, die sich jedesmal in der Grenzschicht einstellen können, und die ja das jeweils gemessene ζ-Potential bedingen, werden ebenfalls abhängen von der Geschwindigkeit, mit der der Flüssigkeitskern an der festhaftenden Grenzschicht vorbeiströmt. Damit stimmt auch überein, dass der Betrag des Potentialsprunges mit steigendem Druck einem Grenzwert zustrebt." Damit ist aber eine Erklärung gegeben, die zu der u. a. von REICHARDT herangezogenen (variable Zähigkeit der Grenzschicht) keineswegs im Gegensatz steht. In einer weiteren, bald folgenden Arbeit soll auf diese Dinge sowie auf eine Reihe weiterer Beobachtungen, die im Zusammenhang damit stehen, in der notwendigen Ausführlichkeit eingegangen werden.

Schliesslich ist noch auf die Fragen zurückzukommen, die am Anfang dieser Arbeit aufgeworfen wurden, nämlich die 1. nach dem Zustand und 2. nach dem Verhalten von Grenzflächen unter den geschilderten Bedingungen.

Zu der zuerst genannten Frage ist zu bemerken: Für die Phasengrenze Glas—Elektrolytlösung ergibt auch diese Arbeit, dass das Zufügen von oberflächenaktiven Molekülen den Zustand an der Phasengrenze erheblich beeinflusst. Das geht klar hervor a) aus der Änderung der $\zeta(p)$-Kurve beim Zufügen von Alkohol zu einer bestimmten wässerigen Elektrolytlösung, b) aus der Änderung der $\zeta(p)$-Kurve beim Anstieg der Alkoholkonzentration sowie c) aus der Abhängigkeit dieser Änderungen von der Art des zugefügten Alkohols. An Stelle der $\zeta(p)$-Kurven kann man selbstverständlich auch die bezüglichen $E(p)$-Schaubilder heranziehen, vor allem dann, wenn man

[1]) ETTISCH und ZWANZIG, loc. cit.

Zweifel an der Definiertheit von ζ liegt (siehe weiter unten). Ganz allgemein sollte die Andeutung einer homologen Reihe erkennbar werden. Um hierüber aus unseren Messungen einen Anhalt zu gewinnen, der etwas weniger qualitativ war als die alleinige Betrachtung der Kurvenverläufe von Fig. 7 bis 10, haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen. Wir bestimmten aus den Fig. 7 bis 10 bei übereinstimmenden Alkoholkonzentrationen die trigonometrischen Tangenten der $\zeta(p)$-Kurven bei dem Druckunterschied von 11 und 12 cm *Hg*-Säule. Fig. 11 zeigt die Kurven. Die Ordinate stellt den ermittelten Tangens τ dar, die Abszisse die Konzentration. Die zur Abszisse Null gehörenden Ordinatenabschnitte sind die Werte für 10^{-5} mol. *NaCl*. Es muss zunächst zugegeben werden, dass das Herausgreifen der Tangenten gerade in diesem Druckbereich ein gewisses Mass von Willkür in sich trägt. Indes ist zu bemerken, dass der Bereich niedriger Drucke auf jeden Fall hätte gewählt werden müssen, weil hier die Erscheinungen am augenfälligsten sind und weil in diesem Bereich sogar noch die reine Elektrolytlösung die p-Abhängigkeit des ζ aufweist. Ferner ist man bei so niedrigen Drucken auf keinen Fall im Zweifel hinsichtlich der Strömungsform. Und schliesslich war dieses Gebiet gerade auch ein solches, wo man übereinstimmende Konzentrationen fassen konnte. Die Weiterführung der Arbeit wird die diesem Verfahren anhaftenden Nachteile durch entsprechende Messungen beseitigen.

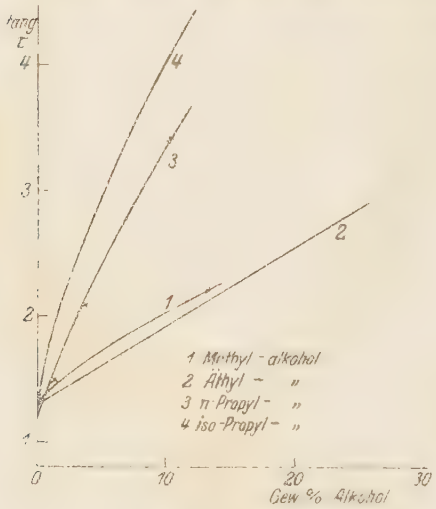

Fig. 11.

Die vier Alkohole zeigen nun folgendes Verhalten: Methyl- und Äthylalkohol unterscheiden sich bei diesen Konzentrationen nicht wesentlich voneinander. Beim Äthylalkohol ist die tg(c)-Kurve linear, beim Methylalkohol gegen die c-Achse leicht konkav. Sehr stark geänderte Richtung im Sinne grösserer Steilheit stellt sich beim Übergang zum n-Propylalkohol ein und noch ein wenig stärkere beim iso-Propylalkohol. Diese tg τ (c)-Kurve zeigt gegenüber der linearen vom n-Propylalkohol wiederum eine Krümmung von derselben Art, wie die

des Methylalkohols war. Das Kurvenbild bestätigt also den Augenschein, man kann eine Reihenfolge erkennen, die der TRAUBEschen Regel in homologer Reihe entspricht.

Was nun das Verhalten von Grenzflächen angeht, so ergibt die Arbeit zunächst, dass Zustandsänderungen in der Doppelschicht langsam verlaufen im Vergleich mit den Verschiebungen, die beim Zerreissen dieser Doppelschicht durch tangentiale äussere Kräfte auftreten.

Im allgemeinen ist daher der Ausdruck, den uns die HELMHOLTZsche Theorie zur Berechnung von ζ liefert, formal unzureichend. Ein solches ζ könnte vielleicht nur in gewissen, besonders festzulegenden Einzelfällen als eine Grösse angesehen werden, die den Zustand an der Grenze zweier Phasen eindeutig charakterisiert. Dieser Umstand wird sich besonders auswirken bei Fragen der Sensibilisierung, Schutzwirkung oder dergleichen. Eine weitere, bald nachfolgende Untersuchung wird sich mit der Frage zu befassen haben, ob für den allgemeinen Fall überhaupt noch die Möglichkeit besteht, ein ζ zu definieren.

Zusammenfassung.

1. Bei der Messung des elektrokinetischen (ζ)-Potentialsprunges mittels der Methode der Strömungspotentiale ergab sich eine Abhängigkeit des ζ-Potentials vom treibenden Druck.

2. ζ ist also, aus der HELMHOLTZschen Formel berechnet, keine Grösse, die unter allen Umständen bei bestimmter Zusammensetzung der flüssigen Phase als unabhängige Variable existiert. Es vermag also im allgemeinen den Zustand der Phasengrenze nicht eindeutig zu charakterisieren.

3. Diese Druckabhängigkeit ist bei wässrigen Elektrolytlösungen nur bei niederen Drucken und in kleinem Bereich anzutreffen. Bei Drucken, die bisher angewendet waren, besteht diese Abhängigkeit nicht.

4. Durch Zufügen von Alkohol wird diese Druckabhängigkeit ausgesprochener. Man beobachtet eine Änderung der $\zeta(p)$-Kurve:

a) In Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration sowie

b) auch eine solche von der Alkoholart.

5. Als Ursache für diesen Effekt kommen zwei Faktoren in Betracht:

a) Bei sehr kleinen Drucken findet in geringem Umfang eine Abscherung von Schichten statt, wenn man den treibenden Druck steigert.

b) Bei höherer Geschwindigkeit ist keine Abscherung von Schichten mehr möglich. Hier nimmt die Geschwindigkeit der Strömung an der Phasentrennungsstelle Grössen an, die die Wiederherstellung einer Gleichgewichtsdoppelschicht nicht mehr vollkommen zulassen. Die Folge ist ein von der Strömungsgeschwindigkeit, also dem treibenden Druck abhängiges ζ. Bei einer Grenzgeschwindigkeit wird das ζ wieder konstant, nämlich im Falle maximaler Störung des Verteilungsgleichgewichts in der Doppelschicht.

6. Es hat nach diesen Messergebnissen den Anschein, als ob es nicht möglich wäre, ζ hinreichend genau zu definieren.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Zwanzig, bin am 17. Mai 1905 als Sohn des Versicherungsbeamten Erich Zwanzig zu Berlin geboren. Vom Oktober 1914 besuchte ich das Paulsen-Realgymnasium in Steglitz von der Sexta bis zur Unterprima und ging dann zur Prima des Lichterfelder Realgymnasiums über, das ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Chemie zu studieren. Ich habe vom Beginn meines Studiums bis zum Ende des Sommersemesters 1930 der Berliner Universität angehört. Nach der Verbandsprüfung habe ich in der Abteilung des Herrn Professor Freundlich vom Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie gearbeitet und unter der Leitung des Herrn Dr. Ettisch vorliegende Arbeit in der Zeit vom September 1928 bis zum September 1930 angefertigt.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Dr. Ettisch für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. Freundlich bin ich für sein eingehendes Interesse und wertvolle Beratung zu vielem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich besonders, da sie mir durch Überlassen von Messinstrumenten die vorstehende Arbeit ermöglicht hat.